

## JP10058558

Publication Title:

MANUFACTURE OF FLOW CELL FOR PHOTOABSORPTION  
MEASUREMENT AND FLOW CELL

Abstract:

Abstract of JP10058558

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flow cell for photoabsorption measurement which is manufactured through a step to form a material with a lower refractive index than the refractive index of water around a fabricating tool, then a step to remove the tool from the material so that these are separated, and a step to leave untouched a flow path penetrating the described material with a first end part (an end part into which a fluid sample enters) and a second end part (an end part into which a fluid sample enters). **SOLUTION:** This manufacturing method is to fabricate a flow cell 10 which has either an inner flow path 1 consisting of a material 30 with a lower refractive index than the refractive index of water or has the inner wall 14 of the flow path 16 covered with the described material 30 or covered with a coat by any other method. The flow cell 10 manufactured by this method causes light to almost completely reflect internally along the bore of the cell 10.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-58558

(43)公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 31/00			B 2 9 D 31/00	
G 0 1 N 21/05			G 0 1 N 21/05	

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-156429

(22)出願日 平成9年(1997) 6月13日

(31)優先権主張番号 6 6 3 9 9 3

(32)優先日 1996年6月14日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 597084021

サーモ・セパレーション・プロダクツ・インコーポレーテッド

Thermo Separation Products, Inc.

アメリカ合衆国カリフォルニア州95134, サン・ホセ, リバー・オークス 355

(72)発明者 ミナー・ネルソン・ムンク

アメリカ合衆国カリフォルニア州95476, ソノマ, オーク・レーン 879

(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

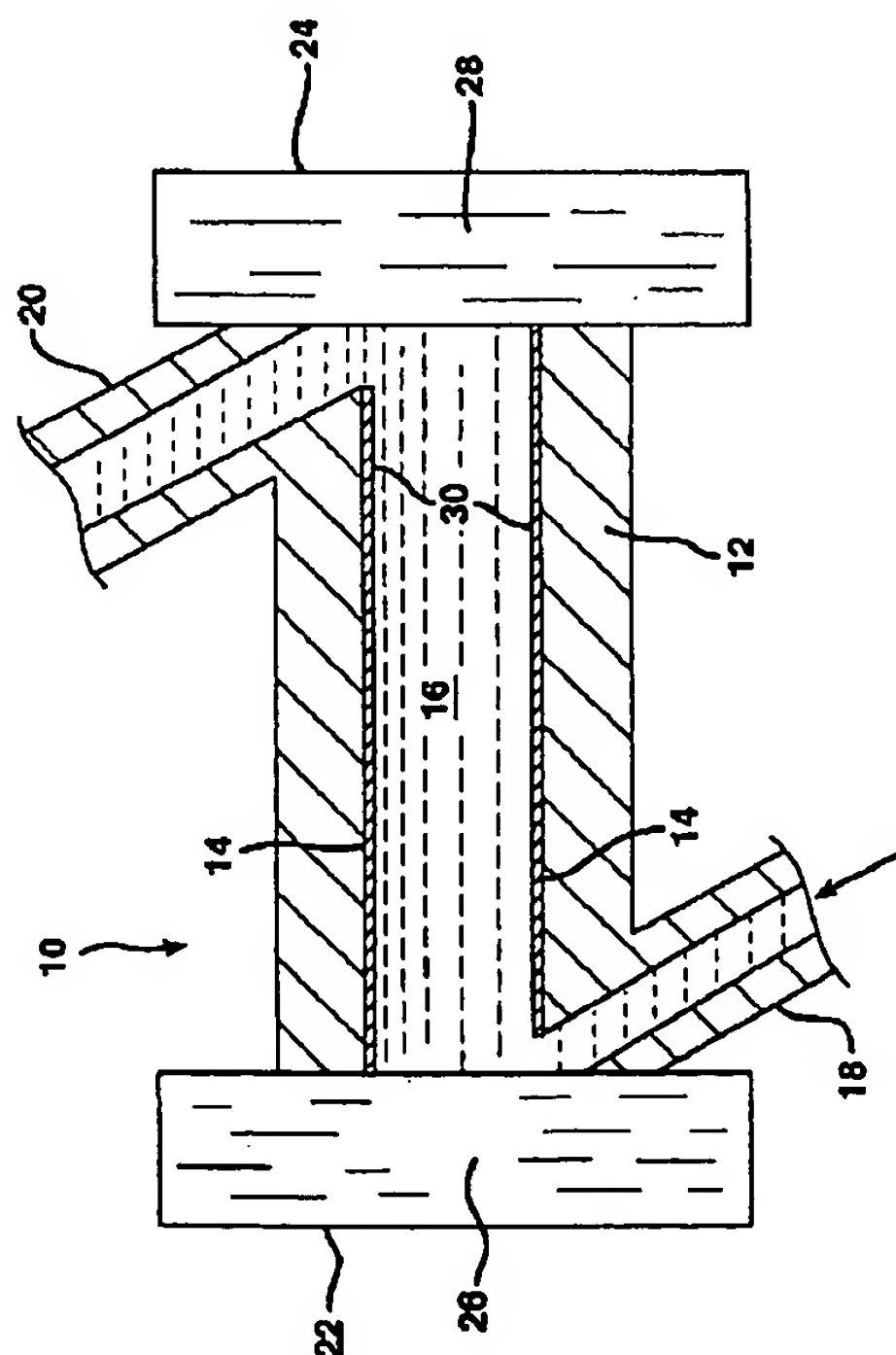
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光吸収測定用フローセルの製造方法及びそのフローセル

(57)【要約】

【課題】 水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料を加工工具の周りで形成するステップと、次に、その加工工具を材料から分離するように除去するステップと、上述の材料を貫通する流路であって、第一の端部（流体試料が入る端部）と、第二の端部（流体試料が入る端部）とを有する流路を残すステップとを含む、光吸収測定用のフローセルを製造する方法、及びそのフローセルを提供すること。

【解決手段】 水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料30から成る内部流路16を有するか、又はかかる材料が被覆され又はその他の方法で覆われた流路16の内壁14を有するフローセル10を製造する方法が提供される。この方法で製造されたフローセルは、該セルのボアに沿って光を略完全に内反射させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収測定用フローセル（10）の製造方法にして、

加工工具（50、80）の周りに、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料（30）を形成するステップと、

前記材料を貫通しかつ第一の端部（22）と、第二の端部（24）とを有する前記流路を残して、前記加工工具を前記材料から分離するように取り外すステップと、  
光が案内される第一の光伝達装置（26）及び第二の光伝達装置（28）を前記環状の流路の前記第一の端部及び第二の端部に隣接する位置に配置するステップとを含む、フローセルの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のフローセルの製造方法にして、前記加工工具（50、80）を前記材料から分離するように取り外す前記ステップが前記加工工具を前記流路から引き離すことを含む、製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のフローセルの製造方法にして、前記加工工具がマンドレル（50、80）を備え、前記材料を前記加工工具の周りに形成する前記ステップが、前記マンドレルの前記外面を前記材料（82）で被覆することを含む、製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載のフローセルの製造方法にして、前記材料が前記マンドレル上に外側にて被覆される前に、該マンドレルが研磨される、製造方法。

【請求項5】 請求項3に記載のフローセルの製造方法にして、前記フローセル用のハウジング（12）であって、内部キャビティと、前記フローセルを受け入れる内壁（14）とを有し、第一の端部（22）と、第二の端部（24）とを有する前記ハウジングを提供するステップと、

前記外側にて被覆されたマンドレル（80、82）を前記ハウジングの前記内部キャビティに配置することにより、前記ハウジング（12）の前記内壁（14）の内側を前記材料で被覆するステップと、

前記材料を前記ハウジングの内壁に接着させるステップと、

前記マンドレルを前記キャビティから取り外し、これにより、前記材料が前記ハウジングの前記内壁に接着されたままにするステップと、

分析すべき液体相試料が案内される入口と、出口とを有する流路を備える前記フローセルを形成するステップとを含む、製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載のフローセルの製造方法にして、前記ハウジングが中空のポリテトラフルオロエチレン製の管を備える製造方法。

【請求項7】 請求項5に記載のフローセルの製造方法にして、前記ハウジングが、ポリテトラフルオロエチレン製の外層と、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの内層の共重合体とから成る中空の管とを備え

る、製造方法。

【請求項8】 請求項5に記載のフローセルの製造方法にして、前記材料を前記ハウジングの壁に接着させる前記ステップが前記ハウジングに熱を付与することを含む、製造方法。

【請求項9】 請求項7に記載のフローセルの製造方法にして、前記材料を前記ハウジングの壁に接着させる前記ステップが、前記ハウジングに熱を加えてポリテトラフルオロエチレンから成る前記外層を収縮させ且つテトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンの前記共重合体から成る前記内層を溶融させることを含む、製造方法。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載のフローセルの製造方法にして、前記加工工具がダイであり、

前記材料を加工工具の周りに形成する前記ステップが、前記材料を前記ダイを通じて押出し成形し、前記流路を画成する内壁を有するハウジングを形成するステップを含む、製造方法。

【請求項11】 請求項1ないし9のいずれかに記載のフローセルの製造方法にして、前記加工工具がマンドレルインサート（50）であり、

前記材料（30）を加工工具の周りに形成する前記ステップが、前記材料を加熱するステップと、前記材料をダイ（52、54）内にて前記マンドレルインサートの周りに鋳造し、前記流路（16）を画成する内壁（14）を有するハウジング（12）を形成するステップと、前記材料を冷却するステップと、前記ハウジングを前記ダイから取り外し且つ前記マンドレルインサートを前記ハウジングから取り外すステップとを含む、製造方法。

【請求項12】 請求項1ないし9のいずれかに記載のフローセルの製造方法にして、前記加工工具がマンドレルインサート（50）であり、

前記材料（30）を前記加工工具の周りに形成する前記ステップが、前記材料を加熱するステップと、前記流路を画成する内壁を有するハウジングを形成し得るよう、金型（62、64）内に且つ該金型内に配置された前記マンドレルインサートの周りに前記材料を射出するステップと、前記材料を冷却するステップと、前記材料を前記金型から取り外し且つ前記マンドレルインサートを前記ハウジングから取り外すステップとを含む、製造方法。

【請求項13】 光吸収測定用のフローセルの製造方法にして、

流路（16）を画成する内壁（14）を有するハウジング（12）であって、該流路が分析すべき液体相の試料が案内される入口及び出口を有し、第一の端部（22）と、第二の端部（24）とを有し、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料（30）から成る前記ハウジングを提供するステップと、

光が案内される第一の光伝達装置(26)及び第二の光伝達装置(28)を前記ハウジングの前記第一の端部及び第二の端部に隣接する位置に配置するステップとを含む、製造方法。

【請求項14】 請求項13に記載のフローセルの製造方法にして、レーザ穿孔、電子ビーム穿孔、熱穿孔、機械的穴あけ又は液圧的穿孔を利用して、前記ハウジングを貫通する前記流路を穿孔することにより、前記流路が前記ハウジングに形成されるようにした、製造方法。

【請求項15】 光吸収測定用フローセルにして、熱収縮可能なポリマーの外層(84)と、第二のポリマーの内層(86)とから成るハウジング(12)であって、前記第二のポリマーの前記内層が流路(16)を画成する内壁(14)を形成し、前記流路が、分析すべき液体相の試料が案内される入口及び出口を有し、第一の端部(22)と、第二の端部(24)とを有する前記ハウジング(12)を備え、

前記第一及び第二の端部が、光が案内される透明な窓部(26、28)を有し、前記内壁の少なくとも一部には、溝の屈折率よりも小さい屈折率を有するポリマーが接着されるようにした、光吸収測定用フローセル。

【請求項16】 請求項15に記載の光吸収測定用フローセルにして、前記第一の透明な窓部(26)を通じて前記流路(16)内に光を案内し得るように前記フローセルのハウジング(12)の前記第一の端部(22)に隣接する位置に配置された光源と、前記流路及び前記透明な窓部(28)を透過する光を検出し得るように前記フローセルのハウジングの前記第二の端部(24)に隣接する位置に配置された検出装置とを備える、光吸収測定用フローセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光吸収測定用のフローセルの製造方法、及びその製造方法により製造されたフローセルに関し、より具体的には、その内壁が水の屈折率よりも小さい屈折率を有するフローセルの改良に係る製造方法に関する。このフローセルは、高性能液体クロマトグラフィ(HPLC)及び毛管領域電気泳動(CZE)といった十分に確立された技術に特に適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】HPLC及びCZE用の光吸収検出器は、全体として、光源と、波長の僅かな増分領域を選択する手段と、典型的に、分析すべき試料及び光がそれを透過する中空の管の形態とされたフローセルと、このフローセルを通じて伝達された光量を測定する光センサという、4つの基本的な構成要素を備えている。光吸収成分がフローセルを透過すると、フローセルを通じて伝達される光の量は、ベールの法則(Beer's law)に従って、以下のように減少する。

【0003】 $I/I_0 = 10^{-\alpha BC}$

ここで、 $I$ は伝達された光のパワー、 $I_0$ はフローセルに入射する光のパワー、 $\alpha$ は試料のモル吸光率、 $B$ はフローセル中における光路の長さ(cm)、 $C$ は試料の濃度(リットル当たりのモル数)である。検出器の出力は、通常、 $\alpha BC$ の積として定義される吸光度( $A$ )であり、試料の濃度 $C$ 及び光路の長さ $B$ の双方に比例する。この光路の長さが長ければ長い程、所定の試料の濃度に対する検出器の出力がより増大する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のフローセルにおいて、壁における吸収及び散乱のために、フローセルの側壁に衝突する光の一部分は失われる。この失われた光は、検出器の出力信号のノイズを増大させる。フローセルの横寸法、即ち直径を大きくすれば、側壁に衝突する光を少なくすることができるが、その結果、半径の二乗に比例して、フローセルの容積が増大することとなる。フローセルの容積が大きければ、試料ピークが広がり、又は分散して、HPLCにおけるクロマトグラフィの分解能が低下し、同様に、CZEにおける解像度も低下する結果となる。実際には、この分解能の低下は、HPLCの場合、従来のフローセルの光路長さを6乃至10mmに制限し、CZEの場合、更に短くする。これは、CZEに関連する試料ピークが狭く、又はピーク容積値がより小さいためである。

【0005】従って、光を損失させたり、セルの容積を過度に増すことなく、より長い光路を形成することが長年、要望されている。フローセルの内壁が屈折率の小さいポリマーから成り、又は、そのポリマーで覆われ、その被覆した壁に衝突した光が完全に内反射されてセルのボア内に戻され、セルのボアに沿って光が伝送される(light-piped)ようにすることで、かかる要望を実現することができる。光を伝送する(light-piping)(即ち、光を完全に内反射させる)ための基本的な必要条件は、内壁の屈折率がフローセル中の液体の屈折率よりも小さいことである。HPLC及びCZEにて一般に使用される液体の内、水は、屈折率が最も小さい(波長が190nm乃至300nmの場合、スペクトルのUV帯域において)から、内壁の屈折率は水の屈折率よりも小さくしなければならない。内壁に対する更なる必要条件は、フローセルの光の吸収率を測定するときに使用される波長のとき適度に透明でなければならないことである。完全に内反射したとき、光は内壁内を伝播しないが、壁の材料が透明でない場合、光のパワーを吸収する表面に沿ってエバネッセント波が形成される。

【0006】光を液体中で伝送することは新規な着想ではない。液体の光パイプは市販されているものがあるが、こうしたパイプには、通常、屈折率の大きい液体が入っており、このため、テフロン(TEFLON)(登



録商標名) T F E 及びテフロン(登録商標名) F E P (その双方は、デラウェア州、ウィルミントン、デュポン・ポリマーズ(DuPont Polymers)から入手可能である)のポリマー被覆を施すことにより効果的に光パイプ伝送できるようになる。しかしながら、これらの従来から利用可能なポリマーは、その屈折率が水の屈折率よりも大きいため、水のような屈折率の小さい液体の場合、効果的に光を伝送しない。

【0007】近年、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する新規なフッ化ポリマーが利用可能となっている。かかるフッ化ポリマーは、デュポンからテフロン(登録商標名) A F として入手可能である。ギルビィ(Gilby)及びその他の者への米国特許第5, 184, 192号、及びリュウ(Liu)への米国特許第5, 416, 879号及び同第5, 444, 804号には、共に、この新規なフッ化ポリマーを採用するフローセルが教示されている。リュウの特許には、フッ化ポリマーを剛性な管に形成し、又はその内壁にフッ化ポリマーを被覆することにより、かかるフローセルを製造する方法が略記載されている。ギルビィ及びその他の者の特許には、溶剤からフッ化ポリマーの被覆物を析出させ、又は、可溶性管の外面にフッ化ポリマーを被覆し、その被覆した管をポリマーマトリックス内で封止し、次に、その管を溶解させることにより、フローセルを製造する代替的な方法が教示されている。

【0008】しかしながら、当該技術分野にて従来から使用されている方法は、光を完全に内反射させるフローセルを製造するのに十分に成功していない。その理由は、管径に対する管の長さのアスペクト比が大きいことは、フッ化ポリマーの表面張力が大きいことと相俟って、一方の工程にてフッ化ポリマーを被覆し、また、別の工程にて管を溶解させることを極めて難しくするからである。このため、従来技術の方法は、材料の内径、表面の仕上げ及び厚さを制御することができない。従って、水の屈折率よりも小さい屈折率の壁を有し、セルのボアに沿って光を略完全に内反射させる、改良に係るフローセルの製造方法が求められている。

【0009】

【課題を解決するための手段】流路と、その流路を形成する内壁とを含むフローセルを製造する方法を提供することにより、本発明は、かかる必要性に応えるものである。この内壁は、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料で出来ており、又は内壁には、かかる材料を被覆し、又はその他の方法で覆う。大きい値の光の内反射率が得られるように、内径、表面の滑らかさ、及び材料の厚さの全てを独立的に制御することができる。

【0010】作用時、分析すべき流体相の試料がフローセル中の流路に沿って案内される。このフローセルは、セルのボアに沿って光を略完全に内反射させる。このようにして、セル中に案内された光は、流路を通じてセル

の長さに沿って反射される、換言すれば、光路の壁を通じて光が著しく損失することなく「伝送される」。その結果、光路の長さが長く且つボアが狭小であるフローセルを製造することができ、光吸収検出器の測定感度を高めることができる。

【0011】本発明の一つの形態において、光吸収測定用のフローセルを製造する方法が提供され、この方法は、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料を加工工具の周りで形成するステップと、次に、その加工工具を材料から分離するように除去するステップと、上述の材料を貫通する流路であって、第一の端部(流体試料が入る端部)と、第二の端部(流体試料が入る端部)とを有する流路を残すステップとを含む。この加工工具は、その工具を流路から引き出すだけで除去することができる。第一及び第二の光伝達装置(光を案内する装置)は、材料を通ずる流路の第一の端部、及び第二の端部に隣接する位置に配置し、フローセルを完成させる。

【0012】この材料は、テトラフルオロエタン(tetrafluoroethene)を有する1, 3ジオクソル-4, 5ジフロロ-2, 2ビス トリフルオロメチルポリマー(1, 3dioxole-4, 5difluoro-2, 2bis trifluoromethyl polymer)であることが好ましい。この材料の厚さは、その表面が完全に覆われるように十分な量を加工工具上に被覆することにより独立的に制御可能である。略完全に内反射させるためには、この厚さが対象とする光の波長(典型的に、190nm乃至770nm)の程度であればよい。この厚さは、少なくとも約0.1mmであることが好ましい。更に、この流路の内寸法及び表面組成は、加工工具の望ましい寸法及び表面組成を選択することにより、独立的に制御される。

【0013】好適な加工工具はマンドレルを備えている。このマンドレルの表面は、マンドレルの周りで屈折率の小さい材料を付与する前に、所望の表面滑らかさとなる迄、研磨し、又はその他の方法で加工することができる。このようにして、マンドレルを除去した後の流路の表面の滑らかさも独立的に制御される。

【0014】一つの実施の形態において、この方法は、フローセルを受け入れる内部キャビティと、第一の端部及び第二の端部とを有する、フローセル用のハウジングを提供するステップを含む。これらのハウジング及びフローセルは、共に組み合わせて、入口及び出口(分析すべき液体相の試料を案内する)を有する流路を画成する。外側が被覆されたマンドレルをハウジングの流路内に入れ、材料をハウジングの内壁に接着させ、マンドレルを流路から接触しないように除去し、これにより、材料をハウジングの内壁に接着されたままにすることにより、このハウジングの内壁は材料で被覆される。

【0015】別の実施の形態において、この加工工具は、ダイであり、この加工工具の周りで材料を形成する

ステップは、ダイを通じて材料を押し出し成形し、流路を画成する内壁を有するハウジングを形成することを含む。更に別の実施の形態において、この加工工具はマンドレルインサートであり、この加工工具の周りで材料を形成するステップは、その材料を加熱することと、ダイ内にてマンドレルインサートの周りに材料を鋳込むことと、流路を画成する内壁を有するハウジングを形成することと、材料を冷却させることと、ハウジングをダイから除去し且つマンドレルインサートをハウジングから除去することとを含む。

【0016】更に別の実施の形態において、加工工具はマンドレルインサートであり、この加工工具の周りで材料を形成するステップは、材料を加熱することと、その材料を金型内に及び該金型内に配置したマンドレルインサートの周りに射出して、流路を画成する内壁を有するハウジングを形成することと、材料を冷却させることと、金型からハウジングを除去し且つハウジングからマンドレルインサートを除去することとを含む。

【0017】本発明の方法により製造されたフローセルは、約1mm以下の孔を有する一方、長さが約10mm以上の流路を有することができる。このフローセルは、約1mm以下の孔を有する一方、長さが少なくとも約50mmであることが好ましい。このフローセルは、このフローセル内に導入された光の少なくとも約80%、好ましくは90%以上の量を内反射させ、又は「伝送」することができる。

【0018】従って、本発明の一つの特徴は、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料で出来た内部流路を有し、又はかかる材料で被覆され、又はその他の方法で覆われた流路の内壁を有するフローセルを製造する方法を提供することである。本発明の更に別の特徴は、流路に対する制御された寸法を提供し、また、その材料の表面に対して、その流路に沿って案内される光を内反射させる程度の平滑さを提供することである。本発明の上記、及びその他の特徴並びに有利な点は、以下の詳細な説明、添付図面及び特許請求の範囲の記載から明らかになるであろう。

【0019】本発明がより容易に理解され得るようにするため、以下に一例として、本発明をより詳細に説明する。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、セルを貫通する流路の壁に沿って吸収され又は散乱することに起因する光の損失が殆ど無く又は皆無の状態にて、試料を通じて光源から光を案内し、検出器に案内するフローセルを製造する方法を提供することである。図1を参照すると、本発明の製造方法により形成されたフローセル10が図示されている。該フローセル10は、流路16を画成する内壁14を有するハウジング12を備えている。

【0021】典型的ではあっても必ずしも必要ではない

が、流路16は、円筒状の形状をした穴である。このフローセルを製造する特異な方法のため、この穴の直径は、加工工具の製造を通じて独立的に且つ正確に制御される。フローセル10は、入口18を有し（分析すべき試料がこの入口を通して流路16に入る）、また、該フローセル10は、出口20を有している（試料がこの出口を通してフローセル10から出る）。このフローセル10は、図1に示したものの以外の各種のその他の形状及び幾何学的形態をとることが可能であることが当業者に理解されよう。

【0022】また、フローセル10のハウジング12は、第一の端部22と、第二の端部24とを有している。第一の端部22は、例えば、透明な窓部26（この窓部を通じて光は光源（図示せず）から流路16内に案内される）のような第一の光透過手段を有している。また、第二の端部24も透明な窓部28（この窓部を通じて光が流路16から出る）のような第二の光伝達手段を有している。これらの透明な窓部26、28は、石英、熔融シリカ又は透過性光ファイバのような任意の適当な材料（透過性が得られる、当該技術分野にて公知の材料）で形成することができる。更に、これらの透明な窓部26、28は、スリットのような当該技術分野にて公知の任意の寸法、又は形状とすることができる。勿論、これらの透明な窓部26、28に使用される材料の寸法及び形状は、最終用途の条件及びフローセルが組み込まれる検出器に対応するものであることが当業者に理解されよう。上述した透明な窓部に代えて、又はその窓部に追加して、光ファイバのようなその他の光透過性材料を流路の両端に隣接する位置に配置することも可能であることが更に理解されよう。

【0023】水の屈折率よりも小さい屈折率を有する材料30がハウジング12の内壁14上にある。その結果、特定の入射角度にて流路16に案内された光は、内壁14により完全に内反射される。この光は、流路16の長さに沿って下方に反射される、換言すれば、この光は伝送される。このようにして、従来のフローセルよりもハウジング壁を通じて失われる光の量は著しく少なくなる。フローセル10は、流路16に案内された光の少なくとも約80%、好ましくは、フローセル内に伝達された光の少なくとも約90%以上の光を内反射させるようにする。この材料30は、完全に覆い得るように、少なくとも約0.1mm以上の厚さを有することが好ましい。

【0024】フローセル10は、流路16の下方に光をパイプ伝送するから、著しく長く且つ細い流路、又は光路の長さが可能となる。更に、光は流路を通じてパイプ伝送されるため、従来技術のフローセルの場合のように、流路が真っ直ぐである必要は全くない。むしろ、セル10の流路は、曲線部、又は曲がり部分を含むことができ、これにより、検出器の設計上の利点をもたらすこ



とができる。

【0025】暗雑音を著しく増大させたり、検出器におけるピーク分解能を著しく低下させることなく、測定感度を増すことが可能となる。長さが10mm以上、ボア径が約1mm以下、好ましくは約0.5mmである流路16が実現可能となる。この流路の長さは、少なくとも25mmであり、直径は少なくとも約1mmであることが好ましい。より好ましくは、この流路の長さは少なくとも50mmで、直径は少なくとも約1mmであるようにする。

【0026】図1を再度参照すると、材料30は、水の屈折率よりも小さい屈折率を有している。主として対象とするUV波長、即ち、190nm乃至300nmの範囲の波長に対して、水は、HPLC及びCZEにて一般に使用されるその他の溶剤よりも小さい屈折率を有する。水で充填したフローセルを通じてこれらの波長の光を伝送することができるならば、その光は、同様に当該技術で使用するその他の一般的なキャリアー液体により伝送することができる。

【0027】適当な材料には、デラウェア州、ウィルミントン、デュポン・ポリマーズからテフロン（登録商標名）AFという商標名で販売されているテトラフルオロエタンを有する1,3ジオクソル-4,5ジフルオロ-2,2ビス（トリフルオロメチル）ポリマーのようなポリマー（水の屈折率よりも小さい屈折率を有するポリマー）が含まれる。このポリマー群は、特に、スクワイヤー（Squire）への米国特許第5,006,382号、及びベッカリアン（Bekarian）その他の者への米国特許第5,076,659号に記載されている。テフロン（登録商標名）AFの2種類の型式としては、波長が589nmにて屈折率が1.305のテフロン（登録商標名）AF1600、及び波長が589nmにて屈折率が1.294のテフロン（登録商標名）AF2400が含まれる。テフロン（登録商標名）AFは、紫外線及び可視光の双方に対して透過性があり、標準的な熱可塑性加工工程に適している。

【0028】光を伝送する結果、このフローセルは、半入射度（incident half angle）の光を一層良く受け入れることができる。この光の半入射角度は、光を第一の透明な窓部26に導入可能な半角度である。換言すれば、光を流路16内に案内することのできる半角度である。この光パイプ伝送状態を求める等式は次の通りである。

【0029】 $\sin \theta_0 < \sqrt{(n_L^2 - n_c^2)}$   
 $\theta_0$  は、第一の透明な窓部に入る半入射角度、 $n_L$  は、セル内の液体の屈折率、 $n_c$  はフローセルの内壁の屈折率である。本発明の場合、 $n_L$  は  $n_c$  よりも大きいため、図6から、光40は流路16の長さに沿って内方に反射され、又は下方に伝送されることが理解できる。また、フローセル10は、同一の幾何学的形態の従来技術

のセルよりも狭いセルの幅（本発明にとって好ましい）にて半入射角度 $\theta_0$  がより大きい光を受け入れることができることも理解される。光の損失のため、同様の狭いボアの幾何学的形態の従来技術のフローセルは、0.5°以下の半入射角度の光が流路に対して略平行にフローセルに入るようにしなければならない。一方、フローセル10は、半入射角度 $\theta_0$  が少なくとも約10°、好ましくは約15°の光を受け入れることが可能である。その結果、従来技術のフローセルよりも著しく多量の流路16に入る光が流路を通じて案内され、これにより、測定感度を増すことができる。更に、検出器の設計の自由度を高めることができる。

【0030】例えば、光ダイオード検出器を採用するUV/可視単色検出器、及びダイオードアレー検出器を採用するUV/可視多色検出器のような当該技術分野で従来から公知の光吸収検出器にフローセル10を採用することが可能である。しかしながら、ダイオードアレー検出器に使用されるセルは、そのボアがより狭いことが望まれるため、ダイオードアレー検出器と共に、フローセル10を使用することが極めて適している。また、フローセル10は、蛍光検出器、熱量計、ラマン散乱分光法及び液体クロマトグラフィ及び毛管電気泳動を利用するその他のシステムに使用することも可能である。

【0031】フローセルに被覆する好適な方法は、図2乃至図5に図示されている。図2を再度参照すると、水の屈折率よりも小さい屈折率を有する、テフロン（登録商標名）AFのポリマー82が外側に被覆されたマンドレル80が提供される。該マンドレル80は、全体として円筒状であり、平滑な仕上げ状態に研磨することのできる材料で形成することができる。また、マンドレル80は、使用される低屈折率の材料の加工に適した温度にて妥当な機械的強度及び一体性を有することが好ましい。該マンドレルは、プラスチック又は耐食性金属合金（例えば、ステンレス鋼）のような化学的に不活性な材料で出来たものであることが好ましく、また、該マンドレルは、そのマンドレルをホア外に引き出すことにより、形成された壁構造体から取り外れるようにする。この場合、そのマンドレルを引き出し易くするため、僅かにテーパを付けたマンドレルを使用することができる。

【0032】フローライナート（FLUORINERT）（登録商標名）溶剤に溶解されたテフロン（登録商標名）AF溶剤中にマンドレルを浸漬させ且つ乾燥させることにより、該マンドレルに被覆することができる。十分な厚さのテフロン（登録商標名）AFが付着された後、この被覆を熱で硬化させ、その後に、周囲温度までゆっくりと冷却させる。このようにして、所望の許容公差の範囲内に材料の厚さを独立的に制御する。更に、マンドレルの表面を研磨することにより、その材料の壁の表面の滑らかさを材料の厚さと独立的に制御し、その材

料がマンドレル上に付着するに伴い、その材料が研磨した表面の滑らかさと略同一程度の表面の滑らかさとなるようにすることができる。即ち、材料の表面は材料とマンドレルの境界面で極めて滑らかになる。

【0033】次に、図3を参照すると、被覆したマンドレル80は、流路16を形成するハウジング12内のキャビティ内に挿入される。本発明のこの実施の形態におけるハウジング12は、熱収縮可能なポリテトラフルオロエチレン製の管を備えている。また、ハウジング12は、二重の熱収縮可能な管を備えている。このように、一つの好適な実施の形態において、該ハウジングは、デラウェア州、ウィルミントン、デュポン・ポリマーズから販売されている、テフロン・TFE（登録商標名）として公知のテトラフルオロエチレン・ホモポリマーの外層84と、同様に、デュポン・ポリマーズから販売されている、テフロン・FEP（登録商標名）として公知のヘキサフルオロプロピレンを有するテトラフルオロエチレン・コポリマーの内層86（内壁14として）とを備えている。

【0034】次に、適当な組立体を加熱して、外層84を収縮させ且つ内層86を溶融させる。この溶融する内層86は、図4に図示するように、冷却したときマンドレル80の上のポリマー層82に融着する。その後、図5に示すように、ポリマー層82が内層86に溶融し且つ接着したままで、マンドレル80を流路16から取り外す。この加熱及び熱収縮ステップの結果、ポリマー層82は流動するようになる。

【0035】更に、熱収縮管形成により加えられた圧力もその層の間に強固な機械的接着状態を形成し、ポリマー層82を所定位置に保持する。ハウジング12の端部の形状は、熱収縮ステップ中、管の上に端部シールが形成されるように適正に嵌め込み得るような形状とすることが望ましい。組み立て且つ密封したその最終製品は、光伝送パイプとして機能する水の屈折率よりも小さい屈折率を有するポリマーでその内部が被覆されたフローセル10が得られる。

【0036】本発明の一つの代替的な実施の形態において、このフローセルの製造方法は、熱可塑性ポリマーを押出し成形する技術を利用する。この実施の形態において、加工工具は、2つの部分から成るダイを備えており、このダイ内にて、ダイの内側部分及び外側部分が環状の開口部を形成し、屈折率の小さい加熱材料をこの環状の開口部を通じて押し出すことができる。これら2つのダイ部分間の開口部が押し出し成形品に適した正確な内径と、正確な厚さと規定する。更に、押し出し成形品に対し高度の表面滑らかさを付与し得るようこのダイの表面を研磨することができる。この加工工具の周りで材料を形成するステップは、その材料をダイを通じて押し出し成形し、流路を画成する精密な内径の内壁を有するハウジングを形成するステップを含む。

【0037】図7乃至図9に図示した本発明の別の実施の形態において、フローセル用のハウジング12は、鋳造技術を使用して製造される。図7に概略図で示すように、この加工工具は、マンドレル50であり、その両端は、ブロック52、54内に嵌め込まれている。これらのブロック52、54は、鋳造工程中に溶融しない任意の適当な材料で製造することができる。ブロック52、54が取り付けられたマンドレル50は、鋳造金型58のキャビティ56内に配置される。図8に示すように、屈折率の小さい材料30を液体状態まで加熱し、その後、金型58のキャビティ56内に及びマンドレル50の周りに材料を注入して鋳造品を形成する。凝固し且つ冷却したならば、この鋳造品をキャビティから取り出し、マンドレル50を鋳造品から除去して、フローセルを貫通する流路を画成する内壁を有するハウジング12を形成する。

【0038】本発明の別の実施の形態において、例えば、射出成形のような成形技術を使用してハウジング12を製造することもできる。図10に概略図で示したこの実施の形態においても、加工工具は、前と同様にマンドレル50である。従来の方法にて開放し且つ閉じることのできる一対の金型半体62、64を使用して1つの金型が形成されている。一連のハウジング12a乃至12nを形成するため、金型半体62の長さに沿ってマンドレル50を溝60内の隔たった位置に配置し、その後、金型半体62の頂部に金型半体64を配置する。屈折率の小さい材料30を加熱し、その後、内部ガスを押湯67を通じて排気するとき、射出成形し、又はその他の方法で、金型の開口部66を通して流動させる。次に、材料30は一連のマンドレル50の周りを流動して、一連のハウジング12a乃至12nを形成する。ハウジング12の各々は流路を画成する内壁を有している。材料が冷却し且つ硬化したならば、金型を開けて、一連のハウジングをその金型から取り出す。次に、ハウジングを互いに且つ各ランナー68から分離させて、マンドレル50を取り外すことができる。

【0039】本発明の別の実施の形態において、ハウジング12は、屈折率の小さい材料を押出し成形することにより、典型的に所望の長さの円筒体の形態に形成される。好適なフッ化炭素ポリマー（テフロン（登録商標名）AF）は加工可能な溶融体であるため、この押出し成形は、溶融押出し成形工程とすることができる。これと代替的に、常温押出し成形、又は半固体成形技術を利用してハウジングを形成することもできる。これと代替的に、屈折率の小さい重合系材料を金型内で鋳造し又は射出成形方法によりハウジングを形成してもよい。本発明のこの実施の形態の場合、ハウジングを貫通する流路16は、二次的な製造工程にて、適当な寸法の穴をハウジングに穿孔することにより形成される。均一な寸法の穴と、その内壁が必須の程度の滑らかさを有する穴との



双方を提供するため、レーザ穿孔、電子ビーム穿孔、熱穿孔、機械穿孔、機械的穿孔（回転切削、精密リーマ加工、流体とぎ上げ）及び液圧穿孔を含む、多数の精密穿孔、穴あけ、又は切削技術を使用することができる。

【0040】本発明の更に別の実施の形態において、加熱した噴霧スプレーにより屈折率の小さい材料をハウジング12の内壁に付着することも可能である。

【0041】その好適な実施の形態に関して本発明を詳細に説明したが、特許請求の範囲に記載した本発明の範囲から逸脱せずに、その改変例及び変更例が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に従って製造された、被覆したフローセルの概略図である。

【図2】本発明のフローセルを製造する好適な方法のステップを示す概略図である。

【図3】図2と同様の製造方法のステップを示す概略図である。

【図4】図2と同様の製造方法のステップを示す概略図である。

【図5】図2と同様の製造方法のステップを示す概略図である。

【図6】フローセルに入る光の概略図である。

【図7】フローセルのハウジングを鋳造する好適な方法のステップを示す概略図である。

【図8】図7と同様の鋳造方法のステップを示す概略図である。

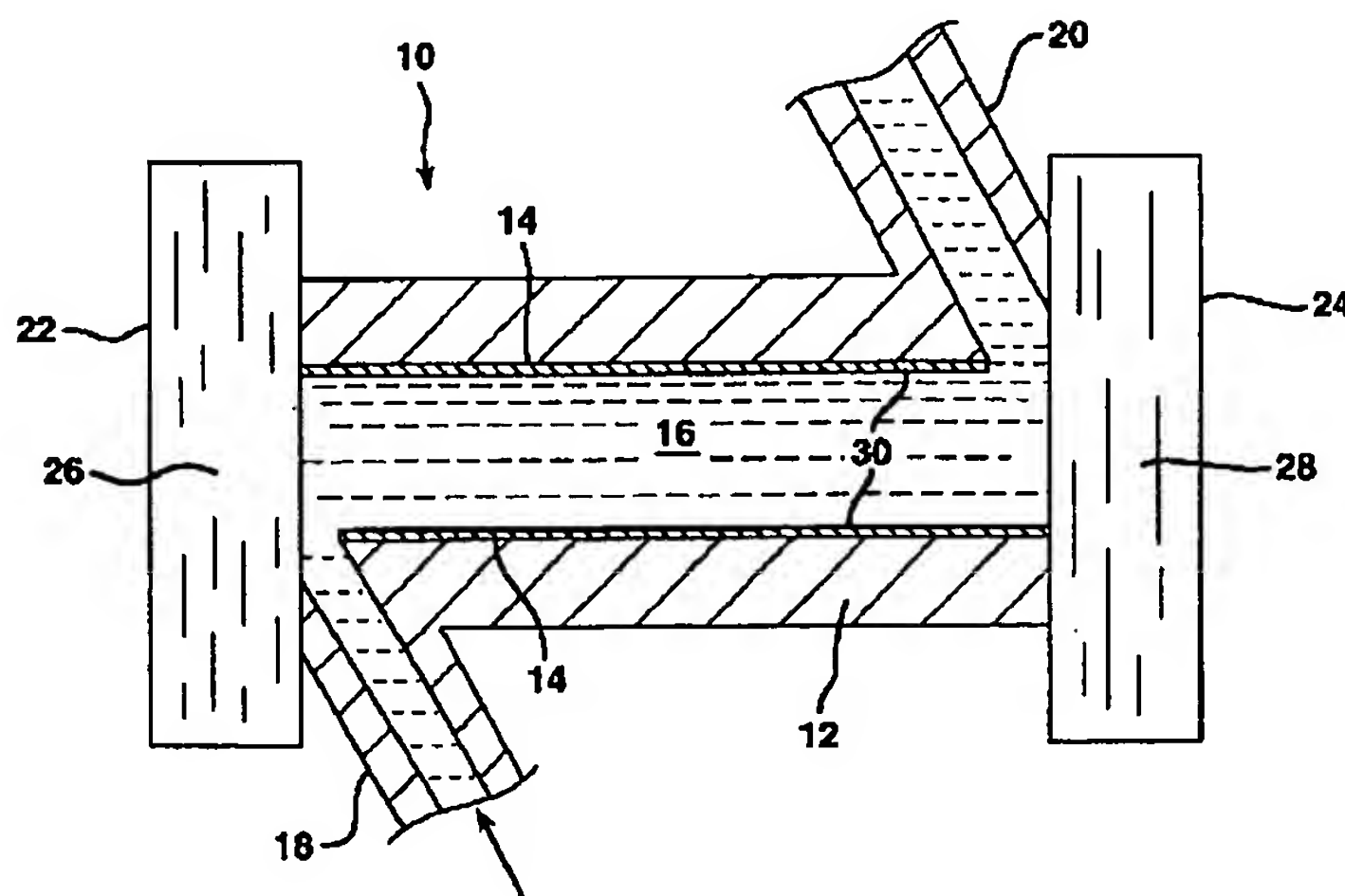
【図9】図7と同様の鋳造方法のステップを示す概略図である。

【図10】フローセルのハウジングを成形する好適な方法の概略図である。

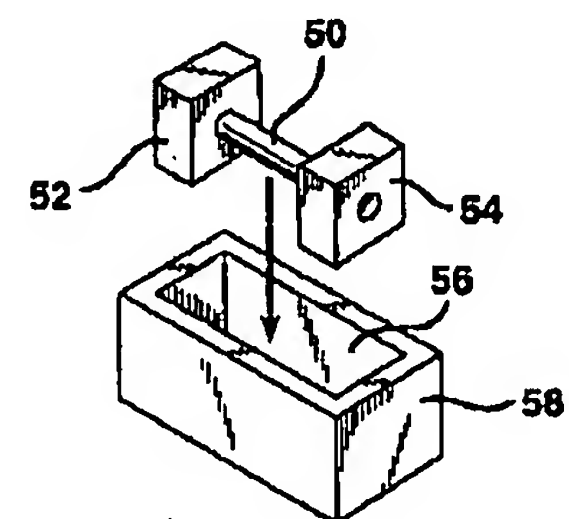
#### 【符号の説明】

10	フローセル	12	ハウジング
14	内壁	16	流路
18	フローセルの入口	20	フローセルの出口
22	ハウジングの第一の端部	24	ハウジングの第二の端部
26	第一の端部の透明な窓部	28	第二の端部の透明な窓部
30	材料	40	光
50	マンドレル	52、54	ブロック
56	キャビティ	58	鋳造金型
60	溝	62、64	金型半体
66	金型の開口部	67	押湯
68	ランナー	80	マンドレル
82	ポリマー層	84	外層
86	内層		

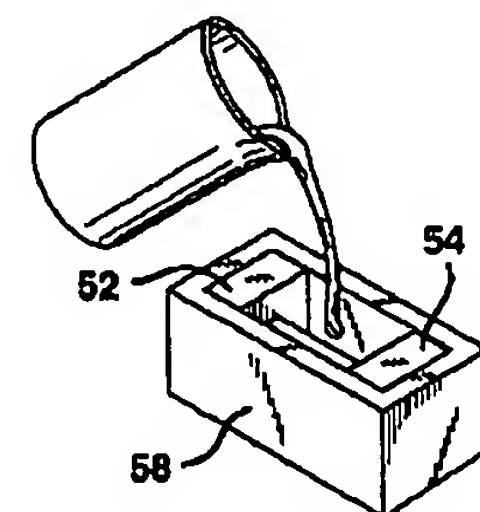
【図1】



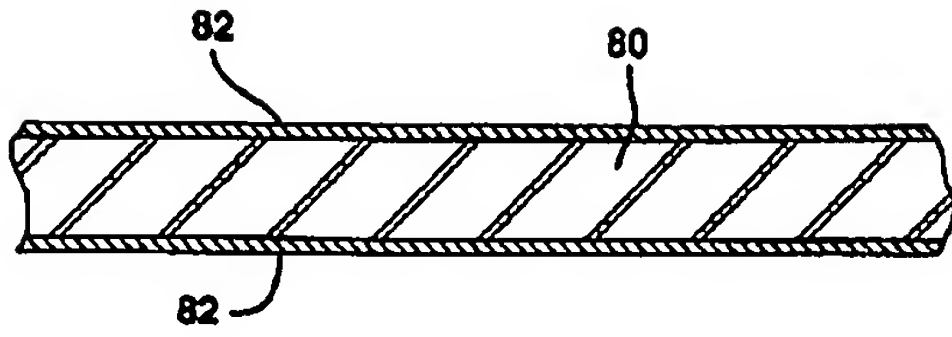
【図7】



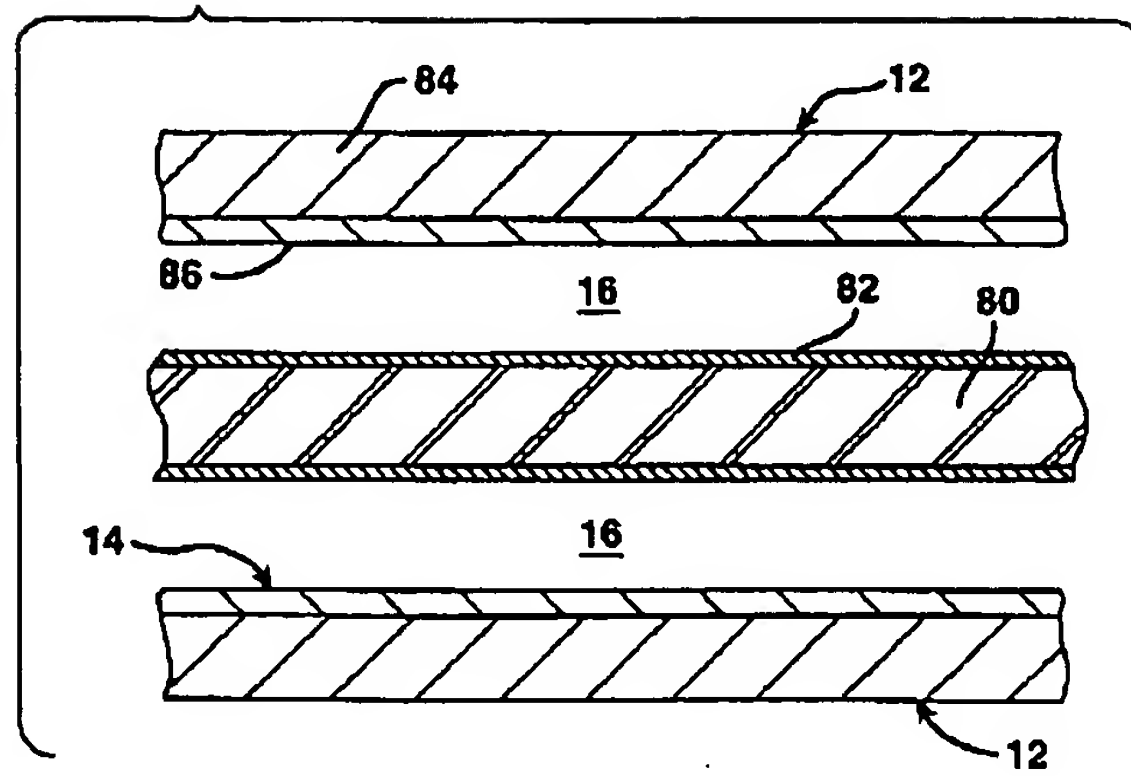
【図8】



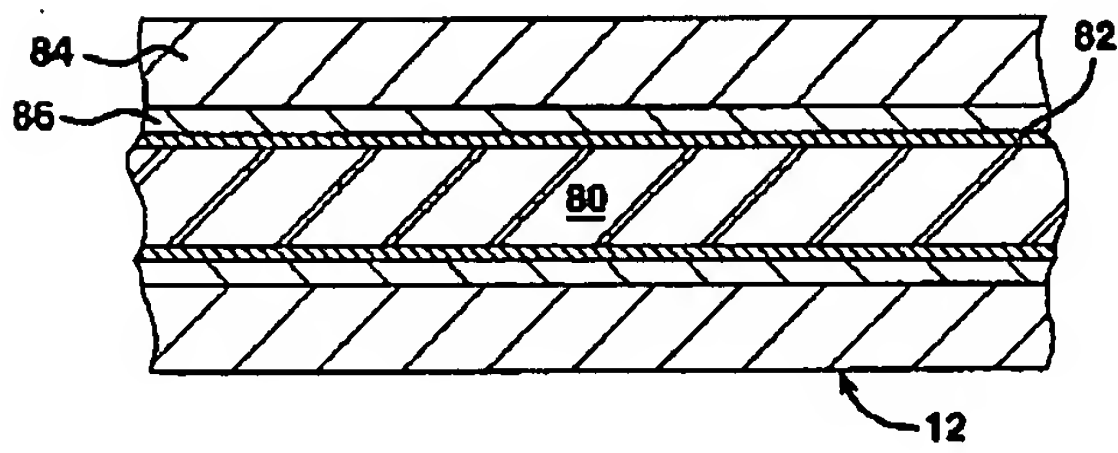
【図2】



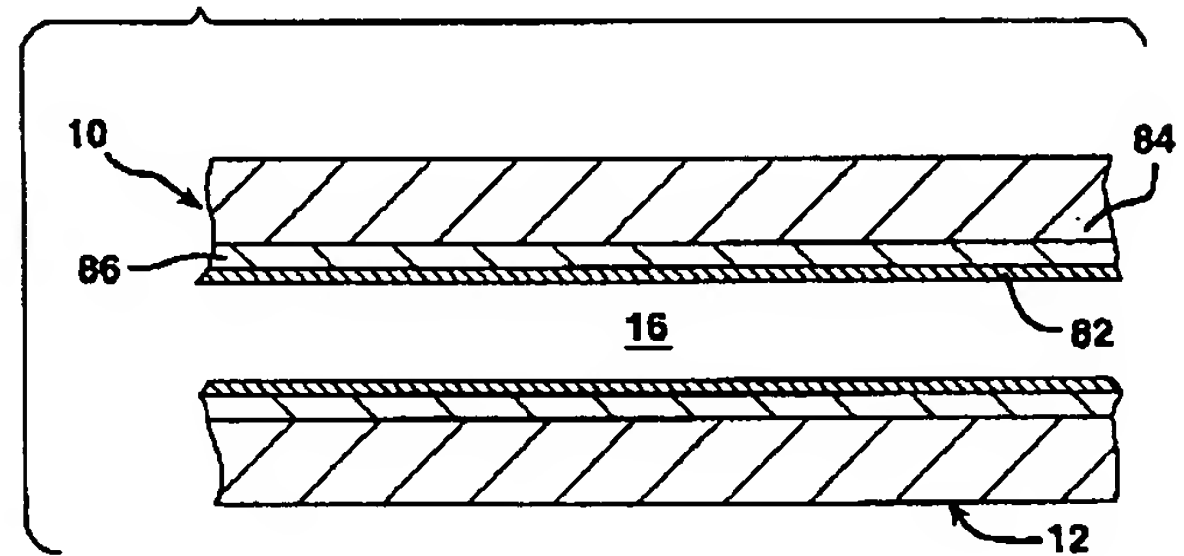
【図3】



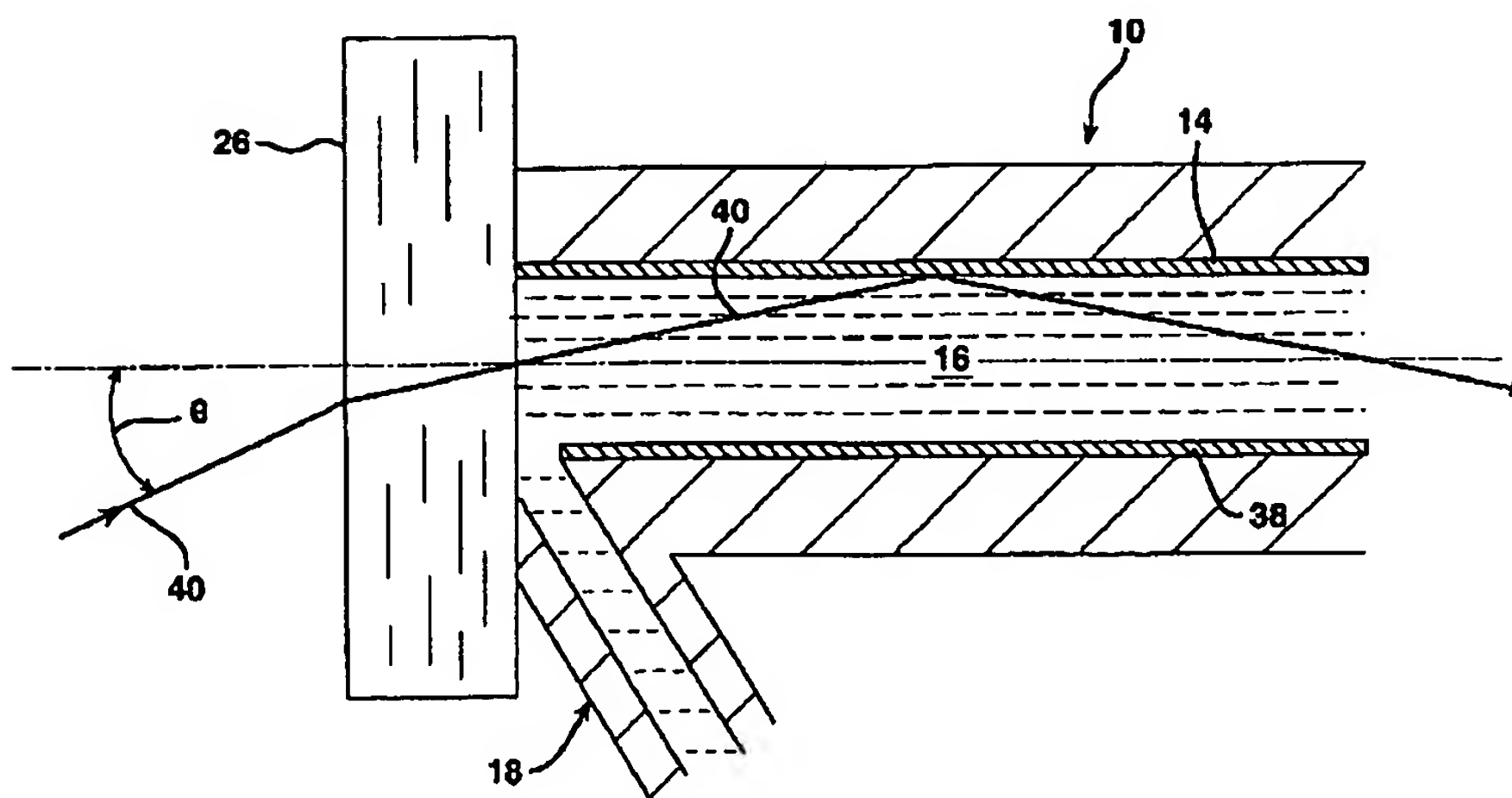
【図4】



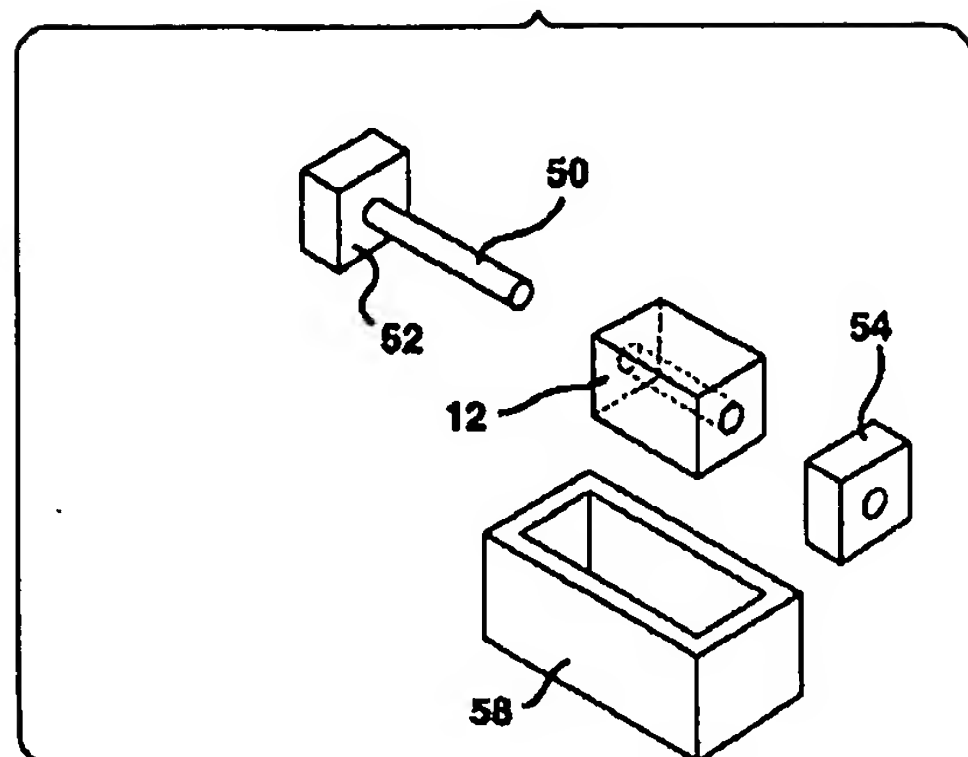
【図5】



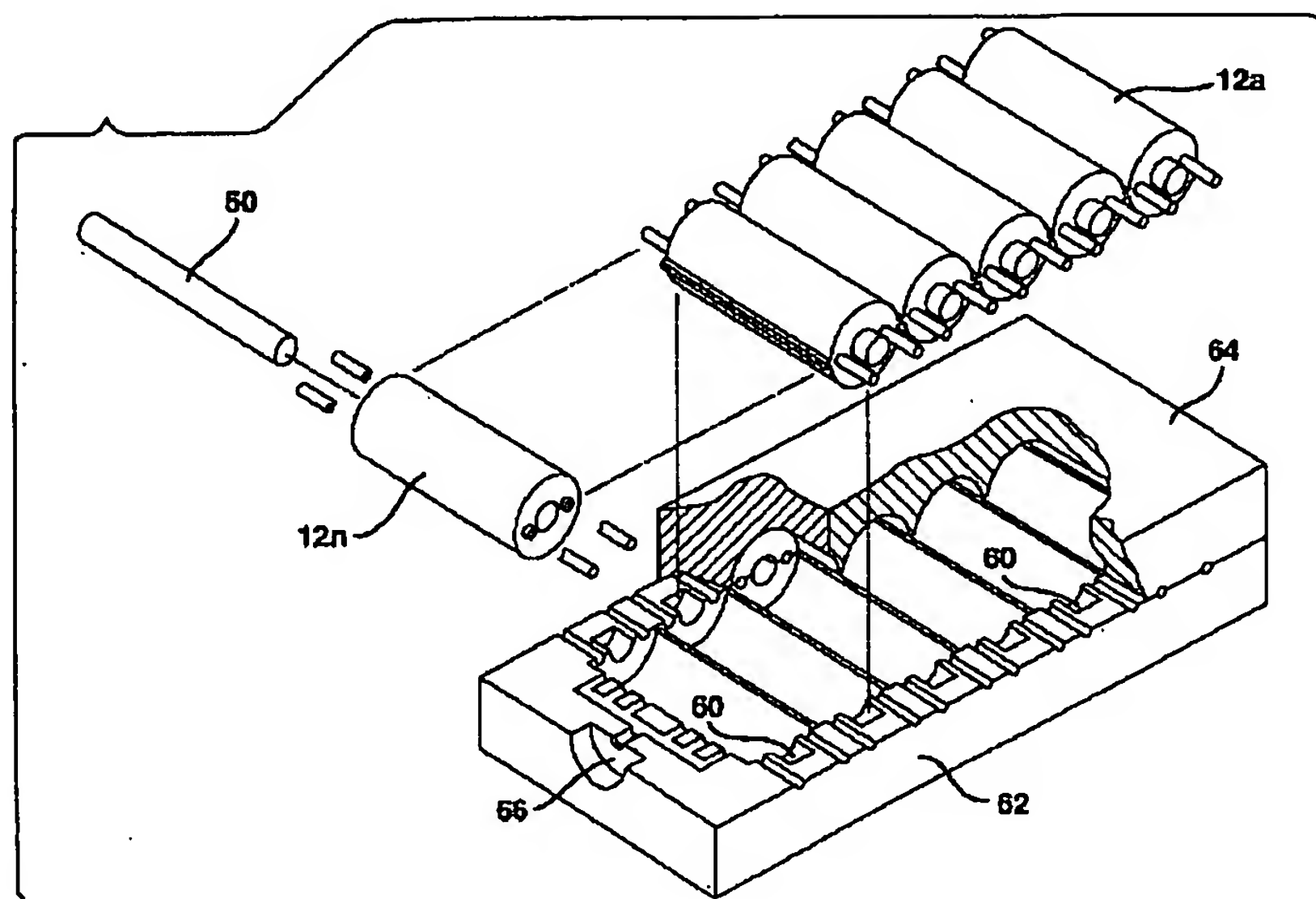
【図6】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(71)出願人 597084021  
355 River Oaks, San J  
ose, California 95134,  
United States of Am  
erica

(72)発明者 ダグラス・アラン・ペリー  
アメリカ合衆国フロリダ州33410, パー  
ム・ビーチ・ガーデンズ, フラミンゴ・テ  
ラス 13071  
(72)発明者 ブライアン・ロバート・セッド  
アメリカ合衆国フロリダ州33469, ジュピ  
ター, サイプレス・ドライブ・ナンバー18  
1544